



Министерство образования и науки Украины
Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к самостоятельной работе студентов - иностранцев по дисциплине
„Химия”, раздел „Основы химии неорганических вяжущих веществ”

Харьков 2006



Министерство образования и науки Украины
Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к самостоятельной работе студентов - иностранцев,
обучающихся по специальностям 7.092105 и 7.092106,
по дисциплине „Химия”,
раздел „Основы химии неорганических вяжущих веществ”

Утверждено методическим
советом университета
протокол № от

Харьков ХНАДУ 2006



Составители

Э.Б. Хоботова

Кафедра экологии и химии

Л.Д. Маракина

Л.М. Егорова



Объем специальных химических знаний для инженеров дорожного строительства как обязательную составную часть включает основы химии неорганических вяжущих веществ. В эту тему заложены как первооснова знаний разделы химии «Гидролиз солей», «Химическая кинетика», «Химическое равновесие» и «Дисперсные системы». На примере типичных представителей разных групп вяжущих строительных материалов описаны общие свойства вяжущих веществ, способы их получения и процессы твердения. Основанное внимание уделяется химическим и физико-химическим процессам: получения вяжущих веществ, реакциям гидратации и гидролиза при взаимодействии с водой, процессам твердения. Обращено внимание на химический механизм действия пластифицирующих добавок, основные виды коррозии бетона и методы борьбы с нею.

Цель методических указаний – помочь студентам самостоятельно изучить типы и свойства неорганических вяжущих веществ, освоить химические основы их производства и процессов твердения. Методические указания содержат задания для самопроверки и отдельные тестовые задания по рассматриваемому разделу.

1. ОСНОВНЫЕ ПРИЗНАКИ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ. ВОЗДУШНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

План

- 1.1 Вяжущие вещества и их основные признаки
- 1.2 Обжиг и дисперсность вяжущих веществ
- 1.3 Воздушные вяжущие вещества
 - 1.3.1 гипсовые вяжущие вещества
 - 1.3.2 строительная известь

1.1 Вяжущие вещества и их основные признаки

Вяжущие вещества – это строительные материалы для изготовления растворов и бетонов.

Все вяжущие вещества делятся на 2 группы: неорганические и органические.

Главные органические вяжущие вещества – битумы и смолы. Их признаки:

- 1. гидрофобность;
- 2. переход в пластично – вязкую массу при нагревании или смешивании с органическими растворителями.

Неорганическими вяжущими веществами называются порошкообразные материалы, образующие при смешении с водой пластично–вязкую массу, со временем затвердевающую в прочное



камневидное тело. В дальнейшем мы будем рассматривать только неорганические вяжущие вещества.

Для неорганических вяжущих веществ характерны следующие признаки:

1. гидрофильность;
2. способность образовывать с водой тестообразную массу;
3. способность переходить в твердое состояние без воздействия извне. Иногда для ускорения твердения цементные изделия подвергают тепловлажностной обработке.

Без заполнителей вяжущие вещества применяются редко вследствие усадки, набухания и образования трещин, наблюдаемых при твердении. Вяжущие вещества применяются в смеси с мелким заполнителем (песком) и называются растворами. Смесь с мелким и крупным заполнителем (щебнем, гравием) – бетон.

По условиям твердения и водостойкости продуктов неорганические вяжущие вещества делятся на воздушные и гидравлические. К воздушным вяжущим веществам относятся воздушная известь, гипсовые вяжущие. Воздушные вяжущие вещества после смешивания с водой твердеют на воздухе и продукты твердения нестойки по отношению к воде.

К гидравлическим вяжущим веществам относятся портландцемент, глиноземистый цемент, гидравлическая известь. Гидравлические вяжущие вещества после первоначального схватывания на воздухе в дальнейшем могут твердеть и под водой. Продукты твердения сохраняют прочность в воде.

Существует понятие **гидравлическая активность** вяжущих веществ – это активность по отношению к воде. Чем меньше размер частиц, тем больше суммарная поверхность, выше поверхностная энергия и больше химическая активность. Повышение химической активности также наблюдается при увеличении внутренней микропористости вещества при нарушении правильной кристаллической структуры, при использовании вещества в аморфном состоянии.

1.2 Обжиг и дисперсность вяжущих веществ

Цель обжига – перевод исходных компонентов сырья в вяжущие минералы. Для извести – это CaO , для гипса - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, для портландцемента – смесь силикатов и алюминатов кальция. В производстве цемента при обжиге получают клинкер – спекшиеся твердые кусочки, которые затем охлаждают и размалывают.

Температурный режим обжига. Повышение температуры сверх оптимальной вызывает:

1. увеличение количества жидкой фазы в результате плавления минералов. Это приводит к образованию сваров клинкера,



повышению количества стекловидной фазы, что понижает его вяжущие свойства;

2. укрупнение размеров кристаллов, что снижает размолоспособность и активность при твердении;
3. изменение минералогического состава вяжущих веществ в сторону снижения количества активных минералов;
4. залечивание дефектов кристаллической решетки минералов, что уменьшает их активность.

Понижение температуры обжига вызывает увеличение наличия малоактивных минералов.

Степень дисперсности. Вяжущие вещества представляют собой дисперсные системы. Высокая степень дисперсности очень важна для быстрого и полного протекания реакций с водой. Рост степени дисперсности вызывает:

- увеличение прочности бетонов;
- сокращение сроков схватывания;
- повышение количества воды при затворении растворов.

В цементе 60-80 % частиц имеют размеры от 1 до 40 мкм. Удельная поверхность при этом колеблется от 3500 до 4000 см²/г. Содержание зерен крупнее 80 мкм - не более 7-10 %.

Увеличение удельной поверхности до 6000 – 8000 см²/г улучшает свойства вяжущих. Однако дальнейшее повышение дисперсности снижает прочность, так как очень мелкие частицы (1-3 мкм) быстро гидратируются даже при хранении на складах и не участвуют в последующем твердении.

Влияние размера частиц на сроки твердения:

- фракция до 5 мкм – 1,3 суток;
- фракция до 20 мкм – 28 суток.

Уменьшить размер частиц можно быстрым охлаждением цементного клинкера после обжига. В этом случае он состоит из мелкокристаллических и аморфных частиц, обладающих высокой активностью.

При измельчении вяжущих добавляют поверхностно-активные вещества (ПАВ), действие которых основано на расклинивающем эффекте молекул ПАВ, попадающих в трещины в зернах. ПАВ предотвращает слипание частиц и налипание их на стенки мельниц. Однако добавки ПАВ увеличивают время твердения и снижают его прочность.

В качестве ПАВ используют мылонафт – асидол. Эту темно – коричневую маслянистую жидкость получают обработкой серной кислотой отходов, образующихся при щелочной очистке нефтяных дистиллятов. Добавляют в количестве 0,05 – 0,3 % от веса клинкера. Такие добавки увеличивают производительность мельниц на 15-20 %.



1.3 Воздушные вяжущие вещества

Основные воздушные вяжущие вещества – гипсовые вяжущие и строительная известь.

1.3.1 Гипсовые вяжущие вещества получают тепловой обработкой двухводного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и помолом обожженного продукта. Они состоят из полуводного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и ангидрита CaSO_4 .

В зависимости от температуры обработки гипсовые вяжущие делятся на:

1. низкообожженные гипсовые. Температура обжига 110 – 180 °С. Главный компонент $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$;
2. высокообожженные (ангидритовые). Температура обжига 600 – 900 °С. Главный компонент CaSO_4 .

Сырье для получения гипсовых вяжущих: природный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и природный ангидрит CaSO_4 .

В общем виде дегидратация $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ выглядит так



Здесь отмечены два кристаллогидрата и ангидрит. Но по данным исследований CaSO_4 может существовать в 8 модификациях:

- двухводный сульфат кальция (гипс) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- α – полуводный (α $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, α - полугидрат) крупные иглы;
- β – полуводный (β $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, β - полугидрат) мелкие кристаллы;
- α – обезвоженный полугидрат α CaSO_4 ;
- β – обезвоженный полугидрат β CaSO_4 ;
- α' - растворимый ангидрит α' CaSO_4 ;
- β' - растворимый ангидрит β' CaSO_4 ;
- нерастворимый ангидрит.

Эти модификации связаны друг с другом схемой, представленной на рис. 1.1.

При нагревании α и β – полугидратов при 170 – 210 °С они полностью теряют воду и переходят в α и β обезвоженные полугидраты, весьма нестойкие, быстро гидратирующиеся обратно до полугидратов.

При нагревании полугидратов и обезвоживании полугидратов до 360° С они переходят в α' и β' растворимые ангидриты, отличающиеся от полугидратов кристаллической решеткой, быстрым схватыванием и низкой прочностью.

Нагревание до 400-800° С переводит все модификации при полной перестройке кристаллической решетки в нерастворимый ангидрит, который практически не схватывается и не твердеет.

При $t = 800 - 1000$ °С CaSO_4 частично разлагается на CaO , SO_2 и O_2

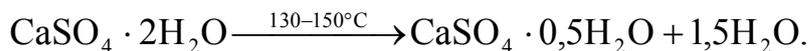


Малое количество CaO (2-3 %) оказывает каталитическое воздействие на схватывание и твердение CaSO₄. Этот продукт называется эстрих – гипсом.

На практике получают 3 вида гипсовых вяжущих веществ:

1. строительный гипс;
2. ангидритовое вяжущее;
3. высокообожженный гипс (эстрих-гипс).

Строительным гипсом называется вещество, состоящее из полуводного гипса и получаемое обжигом природного гипса CaSO₄·2H₂O в открытых емкостях с измельчением продукта в тонкий порошок



природный
гипс

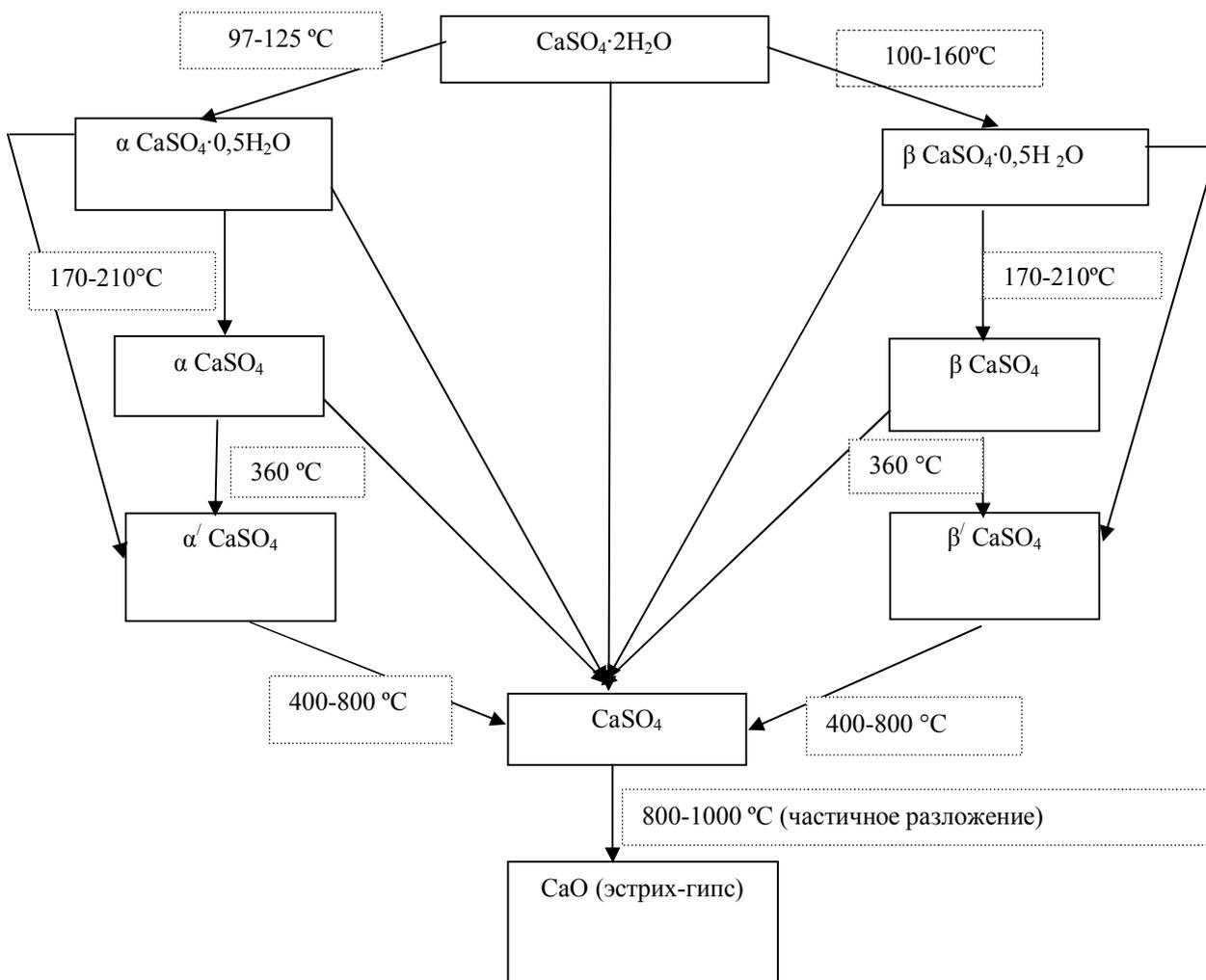


Рис.1.1. Схема взаимосвязи модификаций CaSO₄



Сырьем служит природный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Температура обжига 130-150°C. Выдержка при 140-150°C в течение 3-4 часов способствует уменьшению водопотребности продукта и увеличению его прочности. Этому же способствует добавка 0,1-0,15 % раствора NaCl пульверизацией в котел.

Повышение прочности гипса проводят при термической обработке в автоклавах или кипячением в растворах CaCl_2 . В этом случае образуется модификация $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, обладающая гораздо большей прочностью.

При применении строительного гипса нередко требуется замедлить процесс его схватывания. Для этого в воду добавляют вещества, частицы которых адсорбируются на частицах гипса (животный клей, спиртовая барда). При этом растворение частиц полуводного гипса замедляется.

Ангидритовое вяжущее получают обжигом при температурах 600-700° С. Главный компонент – нерастворимый ангидрит CaSO_4 , который в смеси с водой медленно схватывается и почти не твердеет. Для активизации его твердения применяют добавки сульфатов Na_2SO_4 , K_2SO_4 , FeSO_4 .

Эстрих – гипс получают обжигом при 900-1100° С. Главные компоненты – нерастворимый CaSO_4 и CaO. Содержание CaO увеличивается с ростом температуры.

Схватывание и твердение гипса обусловлено переходом полученных продуктов при взаимодействии с водой в гидраты по реакции гидратации



Теория твердения была разработана Ле–Шателье (1887 г.) и продолжена Бойковым (1923 г.). Согласно ей можно выделить стадии:

Стадия 1: растворение $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в воде с образованием насыщенного раствора.

Стадия 2: реакция перехода в двухводный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Продукт выделяется из раствора в виде высокодисперсных частичек, образующих коллоидную массу в виде геля. Это вызывает твердение системы и ее упрочнение. Количество растворенного $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ при этом уменьшается, что создает возможность для растворения новых порций.

Стадия 3 перекристаллизации. Частицы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растут, переплетаются, срастаются. Это обуславливает дальнейшее твердение и повышение прочности системы. Эти стадии не следуют одна за другой, а налагаются, протекают параллельно.

Прочность затвердевшего гипса по мере высыхания увеличивается, что объясняется испарением воды.

Повышение водоустойчивости гипсов. Низкая водоустойчивость – главный недостаток гипсовых изделий. Для повышения водоустойчивости проводят термовлажностную обработку гипса, при которой протекает



кристаллизация двугидрата в крупные кристаллы, придающие изделиям повышенную водостойчивость.

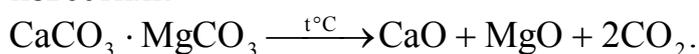
1.3.2 Строительная известь – продукт, получаемый из Ca – Mg карбонатных пород обжигом до возможно полного удаления CO₂ и состоящий из CaO. Обжиг до спекания не доводят. Спекание – частичное плавление компонентов материала, при котором частицы сцепляются между собой.

Различают негашеную известь CaO и гашеную известь (пушенку) Ca(OH)₂.

Получение извести основано на реакциях



известняк



доломит

Состав негашеной извести: CaO, MgO, неразложившийся CaCO₃, силикаты, алюминаты, ферриты Ca и Mg.

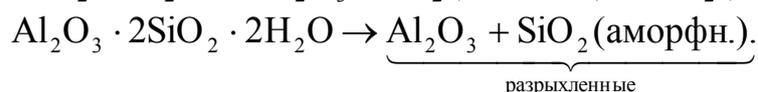
Величина кристаллов CaO и MgO, а также величина пор определяют качество извести.

Декарбонизация известняков при низких температурах 800-950° С приводит к образованию CaO в виде губчатой структуры, сложенной из кристалликов размером 0,2-0,3 мкм и пронизанной тончайшими капиллярами с диаметром 80 Å⁰. Удельная поверхность 50 м²/г.

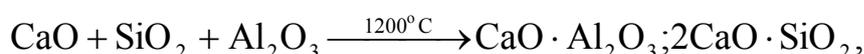
Повышение температуры до 900-1000° С усиливает рост кристаллов CaO до 0,5 – 2 мкм. Удельная поверхность уменьшается до 4-5 м²/г. Крупнокристаллическая известь отличается меньшей реакционной способностью. Одновременно возникают крупные поры в массе материала, что создает предпосылки к проникновению в него воды.

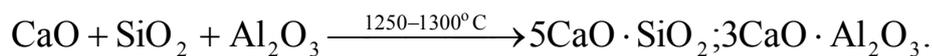
Наиболее энергичным взаимодействием с водой характеризуется известь, полученная при ≈ 900° С.

При обжиге карбонатных пород, содержащих глины, претерпевают изменения не только карбонаты, но и гидросиликаты. Основная часть глины – минерал каолинит Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O при обжиге претерпевает превращения



В печи между разрыхленными продуктами могут идти реакции в твердом состоянии





Получение вяжущих материалов на основе извести. Обожженная негашеная известь выходит из печи в виде комьев. Получение из нее вяжущих материалов достигается помолом или диспергированием при гашении водой. Выбор метода измельчения зависит от состава негашеной извести, которая может быть двух видов:

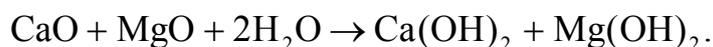
воздушная известь состоит из 90-95 % CaO и MgO и ≤ 10 % силикатов и алюминатов Ca;

гидравлическая известь содержит 70-80 % силикатов и алюминатов Ca, остальное - CaO, MgO.

Сами названия говорят о том, что воздушная известь относится к воздушным вяжущим, а гидравлическая - к гидравлическим.

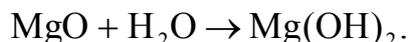
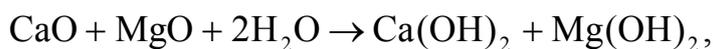
Гидравлическую известь диспергируют помолом, потому что гаситься водой гидравлическая известь может лишь частично. Гидравлическая известь способна твердеть на воздухе и в воде. Гидравлические свойства объясняются присутствием силикатов и алюминатов Ca. Чем их больше, тем больше гидравлические свойства, тем быстрее твердеет известь и выше ее прочность.

Гидратная гашеная известь (пушенка) – высокодисперсный порошок, получаемый гашением негашеной извести (воздушной) паробразной или жидкой водой



Гашение извести идет наиболее быстро при использовании чистой извести, в которой больше содержание CaO. Наличие пережога, значительного количества MgO и глинистых примесей замедляет скорость гашения.

Рассмотрим нежелательное влияние MgO



минерал

периклаз

Периклаз – крупные кристаллы, которые медленно реагируют с водой. Образование $\text{Mg}(\text{OH})_2$ может завершаться уже в отвердевших изделиях. Возникает внутреннее напряжение и трещины.

Длительное хранение извести на складе также отрицательно сказывается на ее качестве и скорости гашения. Заметно ускоряют скорость гашения соли CaCl_2 (0,2-1 %), NaCl; замедляют - гипс, Na_2SO_4 , ПАВ (мылонафт, СДБ – сульфитно – дрожжевая бражка).

В гашеную известь попадает часть силикатов, алюминатов и ферритов Ca. Поверхность частичек гидрата Ca заряжена положительно, а алюмосиликатов, кремнеземистых материалов – отрицательно, что



благоприятствует их взаимодействию, поэтому силикаты, также как алюминаты и ферриты Ca способствуют повышению прочности и водостойкости материалов.

Твердение извести. Твердение на воздухе негашеной и гидравлической извести протекает по реакции



Гашеная известь твердеет по реакции



В обоих случаях выделяется вода, поэтому известковая штукатурка долго сохнет.

При изготовлении силикатного кирпича реакция твердения заключается в образовании силиката кальция



Подобная реакция идет очень медленно при обычной температуре, но ускоряется при обжиге. При этом образуются гидросиликаты кальция.

Высокая прочность известково – песчаных растворов объясняется образованием в них в течение десятилетий гидросиликатов кальция. В настоящее время подобная реакция протекает в автоклавах при изготовлении известково – песчаных изделий. Бывшему СССР принадлежит ведущая роль в создании новой отрасли промышленности строительных материалов – заводского производства индустриальных конструкций из известково – песчаных масс. Ранее в автоклавах изготовляли лишь силикатный кирпич.

С избытком воды $\text{Ca}(\text{OH})_2$ образует суспензию, характеризующуюся тиксотропией - способностью разжижаться под влиянием механических воздействий и загустевать - после их прекращения. Образование известкового теста со свойствами коллоидных систем объясняется наличием в нем высокодисперсных частичек $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,02-0,5 мкм, адсорбирующих на своих поверхностях молекулы воды и образующих мицеллы.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Что такое вяжущие вещества? Перечислите основные свойства вяжущих веществ.
2. Назовите основные типы воздушных вяжущих веществ.
3. Какие типы гипсовых вяжущих веществ известны? Напишите реакции их получения.
4. Какая химическая реакция обеспечивает твердение гипсовых вяжущих веществ?
5. Напишите химические реакции получения строительной извести



6. Что такое гашеная известь? В какой химической реакции она образуется?
7. Напишите химические реакции гидратации и твердения извести.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Укажите букву правильного ответа

Утверждение, что гидравлическая активность вяжущих веществ увеличивается с ростом размера кристаллов вещества

А. верно; Б неверно.

2. Сущность процесса получения извести сводится к

А. спеканию смеси известняка и глины;

Б. дегидратации минерала $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$;

В. декарбонизации известняка или доломита.

3. Утверждение, что продукт твердения воздушных вяжущих веществ устойчив в воде

А. верно; Б. неверно.

4. Укажите цифры и буквы правильных ответов

Сырьем для получения строительного гипса является природный минерал

1. CaSO_4 ; 2. CaCO_3 ; 3. $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; 4. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

а основным компонентом

А. CaO ; Б. CaCO_3 ; В. CaSO_4 ; Г. $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$; Д. $\text{Ca}(\text{OH})_2$; Е. $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

5. Установите соответствие цифр и букв

| Виды гипса | Формула | Максимальная температура обжига |
|------------|---------|---------------------------------|
|------------|---------|---------------------------------|

| | | |
|-------------------|--------------------|-------------------------|
| 1.низкообожженный | А. CaSO_4 | I. 180°C |
|-------------------|--------------------|-------------------------|

| | | |
|--------------------|---|---------------------------|
| 2.высокообожженный | В. $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ | II. 1100°C |
|--------------------|---|---------------------------|

| | | |
|--|---|---------------------------|
| | С. $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ | III. 900°C |
|--|---|---------------------------|

| 6. Вид извести | Состав | Вид вяжущего вещества |
|----------------|--------|-----------------------|
|----------------|--------|-----------------------|

| | | |
|----------------------|-----------------|-------------------|
| 1. гидратная гашеная | А. CaO | I. гидравлические |
|----------------------|-----------------|-------------------|

| | | |
|-------------------|-----------------------------|---------------|
| 2. гидравлическая | Б. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | II. воздушные |
|-------------------|-----------------------------|---------------|

| | | |
|--------------|--------------------------------------|--|
| 3. негашеная | В. 70-80 % силикатов и алюминатов Са | |
|--------------|--------------------------------------|--|

2. ГИДРАВЛИЧЕСКИЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

План

2.1 Портландцемент, его состав

2.2 Взаимодействие цементного клинкера с водой

2.3 Глиноземистый и высокоглиноземистый цементы



2.1 Портландцемент, его состав

Основными гидравлическими вяжущими являются гидравлическая известь, портландцемент, глиноземистый и высокоглиноземистый цементы.

Портландцемент – это гидравлическое вяжущее вещество, получаемое обжигом до спекания измельченной смеси известняка и глины, образующими клинкер и последующим тонким измельчением клинкера с гипсом или другими специальными добавками.

Спекание – это частичное плавление компонентов, при котором частицы сцепляются между собой.

Различают:

- портландцемент без добавок (с гипсом);
- портландцемент с минеральными добавками;
- шлакопортландцемент.

Гипс (в количестве $\approx 5\%$) добавляют для регулирования скорости схватывания, в частности для замедления схватывания. Клинкерный порошок без гипса при смешивании с водой быстро схватывается и затвердевает в цементный камень с низкими механическими свойствами.

Шлакопортландцемент получают при введении в клинкер доменных или других шлаков до 20% от массы вяжущего.

Сырьевыми материалами для производства портландцементного клинкера служат

| | | |
|--|----------|---|
| карбонаты | и | алюмосиликаты |
| 3 | : | 1 |
| природные породы и минералы | | глины |
| | | каолинит |
| мел, известняки ($50\% \text{CaCO}_3$) | | $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| | | ($70\% \text{SiO}_2$ и $5\text{-}20\% \text{Al}_2\text{O}_3$) |

Основные операции производства портландцемента

- подготовка сырьевых материалов и приготовление из них однородной смеси;
- обжиг до спекания;
- помол клинкера в порошок с добавкой гипса и др.

Основная операция – получение клинкера с заданным фазовым составом, что определяется составом и качеством сырья, режимом обжига.

Основные минералы цементного клинкера. В химии цемента приняты сокращения согласно номенклатуре по Тейлору

| | | |
|---------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| $\text{CaO} - \text{C}$ | $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{A}$ | |
| $\text{SiO}_2 - \text{S}$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{F}$ | $\text{H}_2\text{O} - \text{H}$ |

Из исходных компонентов (CaCO_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) образуются минералы цементного клинкера.



Таблица 1 - Основные минералы цементного клинкера, их обозначение и содержание в клинкере

| Название минерала | Формула | Условные обозначения | Содержание в клинкере в % |
|--|--|-----------------------|---------------------------|
| В клинкере: | | | |
| а) трехкальциевый силикат (алит); | $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ | C_3S | 45-60 |
| б) двухкальциевый силикат (белит) | $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ | C_2S | 20-30 |
| в) четырехкальциевый алюмоферрит (целит) | $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ | C_4AF | 10-20 |
| г) трехкальциевый алюминат | $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ | C_3A | 3-12 |
| Другие минералы, образующиеся в ходе получения цементного клинкера | | | |
| Кальциевый алюминат | $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ | CA | |
| Двухкальциевый феррит | $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ | C_2F | |
| Пятикальциевый алюминат | $5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ | C_5A | |

Обжиг сырьевой смеси. Сырьевая смесь подвергается обжигу в шахтных или в современных вращающихся печах. Рассмотрим устройство и процессы, протекающие во вращающейся печи. Размер печи 185 м в длину и 5 м в диаметре. Печь имеет некоторый наклон, поэтому смесь перемещается к нижнему концу печи (рис. 2.1). Навстречу сырьевой смеси противотоком идут горячие газы, образующиеся при сгорании вдуваемого топлива: природного газа, угольной пыли. Печь условно делится на 6 зон.

Зона I - зона сушки: $T = 300-600^{\circ}\text{C}$. Происходит сушка, загустевание и комкование сырьевой смеси.

При $T = 400-500^{\circ}\text{C}$ в материале выгорают органические примеси и начинается дегидратация каолинита.

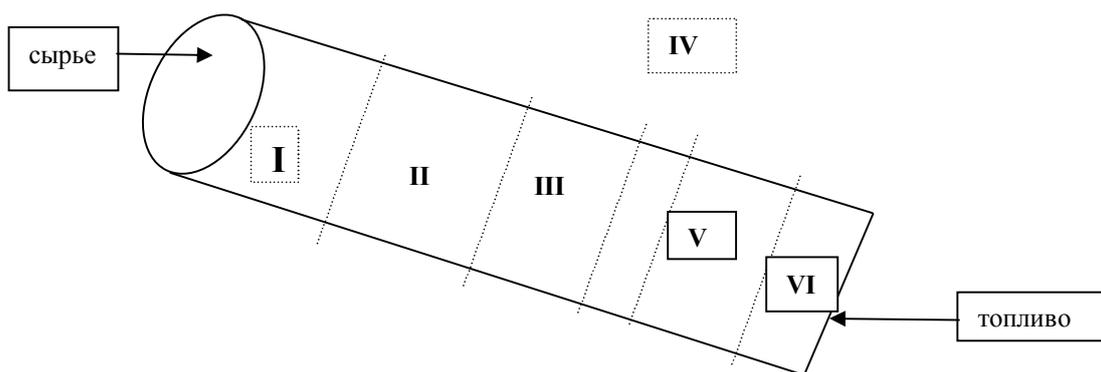
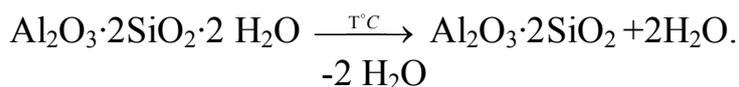


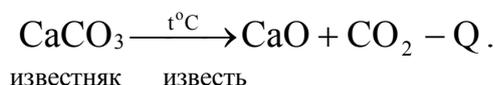
Рис.2.1. Зоны вращающейся печи обжига сырьевой смеси в производстве потрландцементного клинкера

Зона II - зона подогрева: $T = 500-800^0 \text{ C}$. Происходит интенсивная дегидратация каолинита с образованием каолинитового ангидрида $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$



I и II зоны занимают до 55 % длины всей печи.

Зона III – зона кальцинации: $T = 850-1200^0 \text{ C}$. Эта зона составляет 25-30 % длины печи. В ней происходит эндотермическое разложение CaCO_3



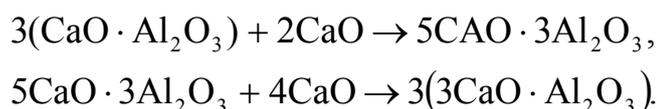
и начинаются реакции в твердом состоянии между CaO и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. При температуре $800-900^0 \text{ C}$ возможно образование таких продуктов, как



Повышению интенсивности реакций в твердом состоянии способствует тонкое измельчение материала и тесное смешение его компонентов.

Зона IV – экзотермическая зона: $T = 1200-1300^0 \text{ C}$. Реакции образования силикатов, алюминатов и ферритов являются экзотермическими и сопровождаются значительным выделением тепла, что приводит к интенсивному повышению температуры на $150-200^0 \text{ C}$ на коротком участке печи, который получил название экзотермической зоны.

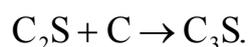
В этой зоне резко возрастает скорость образования C_2S , а также переход CA в C_5A_3 и C_3A



В этой зоне еще сохраняется значительное количество свободной CaO. Если бы операция обжига заканчивалась в IV зоне, то было бы получено вяжущее вещество типа хорошей гидравлической извести. Но для приготовления цемента нужно полностью связать свободную известь в высокоосновные силикаты и алюминаты кальция. Это достигается в V зоне.

К концу IV зоны температура достигает 1300⁰ С. Материал преимущественно состоит из C₂S, C₄AF и C₂F.

Зона V - зона спекания: T=1300-1450⁰ С. При 1300⁰ С начинается спекание материала вследствие образования в нем расплава в количестве 20-30 % объема начавшей спекаться массы. В начальный момент спекания в расплав переходят C₃A, C₄AF, CaO и MgO, а затем в нем начинает растворяться C₂S. В жидкой фазе создаются условия для образования основного материала портландцементного клинкера – трехкальциевого силиката C₃S



C₃S плохо растворим в расплаве и поэтому выделяется из него в виде мелких кристалликов, которые затем значительно увеличиваются в размере до 4-20 мм. Выделение из расплава C₃S сопровождается снижением в нем концентрации C₂S и CaO, что приводит к дальнейшему их растворению в расплаве, образованию и выкристаллизации из него C₃S, вплоть до почти полного связывания C₂S. Трехкальциевый силикат выделяется из расплава вместе с небольшими количествами MgO и Al₂O₃. Образуется твердый раствор, называемый алитом.

Температура в зоне спекания достигает 1300-1450⁰ С. Необходимо знать, что выдерживать материал при температуре необходимо с надлежащей точностью, так как увеличение продолжительности выдержки способствует более полному усвоению CaO, что улучшает качество клинкера, а с другой стороны – может вызвать чрезмерное укрупнение кристаллов алита, снижающее его физико – механические свойства.

Зона VI – зона охлаждения. После зоны спекания материал переходит в зону охлаждения. До температуры 1300⁰ С в нем еще присутствует жидкая фаза и продолжается реакция усвоения CaO и образования C₃S. Затем жидкая фаза застывает в виде стекла и частично идет кристаллизация из расплава C₃A, C₄AF и MgO в виде периклаза. Окончательно смесь охлаждается в холодильнике.



Обжиг цементного клинкера – наиболее энергоемкий процесс и основной проблемой является **снижение энергоемкости** за счет снижения температуры спекания и ускорения минералообразования при обжиге. Для этого предлагается ряд добавок CaF_2 , NaSiF_6 , MgSiF_6 , Fe_2O_3 , CaSO_4 и их смеси. Однако эти добавки снижают температуру не более чем на $50\text{-}100^\circ\text{C}$. Более эффективен CaCl_2 , снижающий температуру на $150\text{-}200^\circ\text{C}$.

Характеристика основных минералов цементного клинкера.

Алит (C_3S) – важнейший клинкерный минерал, определяющий высокую прочность, быстроту твердения и ряд других служебных свойств портландцемента. Кристаллы алита должны быть мелкими $3\text{-}20$ мкм с преобладанием призматической и гексагональной формы.

Белит (C_2S) – второй минерал клинкера, отличается медленным твердением, но обеспечивает достижение высокой прочности при длительном твердении. Продукт его твердения обладает невысокой прочностью в первые недели и месяцы, но на протяжении нескольких лет прочность при благоприятных условиях неуклонно возрастает. Гидравлическая активность белита зависит от размера его кристаллов. Цементы, в которых представлен белит с зазубренными краями со средним размером $20\text{-}50$ мкм, характеризуются повышенной плотностью. Расщепление кристаллов, приводящее к развитию поверхности, способствует повышению гидравлической активности.

Алюмоферритная фаза (целит) представляет собой твердый раствор алюмоферритов кальция разного состава.

Помимо этих основных составляющих в клинкере также содержится $6\text{-}10\%$ стеклофазы, кристаллы MgO , CaO , сульфаты.

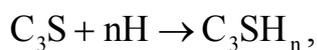
Цементы с повышенным содержанием C_3A , C_4AF твердеют особенно быстро и используются для изготовления быстротвердеющих портландцементов. Цементы с высоким содержанием C_4AF быстро схватываются, но твердеют медленно, выделяя мало тепла, поэтому идут на изготовление цементов с умеренным тепловыделением. Цементы с высоким содержанием C_3A быстро схватываются и твердеют в ранние сроки, но обладают пониженной морозостойкостью и коррозионной стойкостью, особенно в сульфитных водах.

2.2. Взаимодействие цементного клинкера с водой (водозатворение цемента)

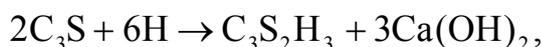
При взаимодействии цементного клинкера с водой его компоненты образуют практически нерастворимые в воде соединения, в противном случае отвердевшие бетоны не были бы водостойкими. Гидратные соединения образуются в результате частичного гидролиза и гидратации солей клинкера, образованных сильным основанием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и слабыми кислотами H_2CO_3 , H_2SiO_3 .



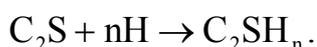
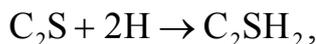
Взаимодействие с водой алита C_3S ($3CaO \cdot SiO_2$). C_3S при взаимодействии с водой дает гидросиликаты Ca различного состава в зависимости от температуры среды и концентрации гидроксида кальция в жидкой фазе, подвергаясь процессам гидратации и гидролиза



Основная реакция взаимодействия с водой алита представляет собой совместную реакцию гидролиза и гидратации



Взаимодействие с водой белита C_2S ($2CaO \cdot SiO_2$). C_2S подвергается только гидратации



Образующиеся при гидратации комплексы обладают переменным характером, вследствие сильного развития адсорбционных процессов. Число молекул воды указывается приближенно.

При нагревании происходит гидролиз C_2S с выделением свободного гидроксида кальция. Поэтому при автоклавной обработке бетонов эффективны цементы, содержащие много C_2S .

В дальнейшем взаимодействии силикатов кальция с водой и содержании в жидкой фазе от 0,05 до 1,1 г/л CaO ($Ca(OH)_2$) образуются гидросиликаты Ca переменного состава (0,8-0,15) $CaO \cdot SiO_2$ (1-2,5) H_2O .

При повышении насыщения жидкой фазы до более 1,1 г/л CaO образуется более основные гидросиликаты (1,5-2) $CaO \cdot SiO_2$ nH_2O , которые соответственно по Тейлору обозначаются как C-S-H (I) и C-S-H (II).

Повышение температуры смеси до 30-50⁰ C и наличие в жидкой фазе щелочей, уменьшающих в ней концентрацию $Ca(OH)_2$, способствуют формированию $C_3S_2H_5$ и $C_5S_6H_5$ (C-S-H (I)).

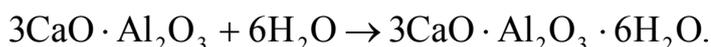
При тепловлажностной обработке гидратация силикатов приводит к образованию смеси $Ca(OH)_2$, C_2SH_2 , C_2SH и $C_3SH_{1,5}$. Образование низкоосновных гидросиликатов Ca способствует повышению прочности цементного камня. Этому же способствуют добавки $CaCl_2$.



Взаимодействие с водой C_3A ($3 CaO \cdot Al_2O_3$). При большом количестве воды затворения получается сильно оводненный $3 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10-12 H_2O$



При затворении цемента водой в количествах, обычно принятых в технологии бетона, образуется гидрат $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$. Все остальные гидроалюминаты постепенно переходят в шестиводный алюминат. Поэтому общепринято следующее уравнение

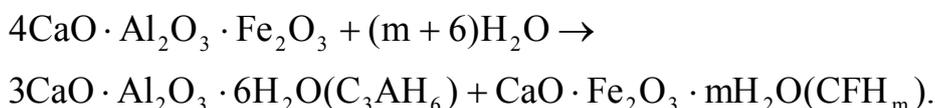


Иначе протекает процесс в присутствии гипса. В этом случае замедляется схватывание бетона. Гипс взаимодействует с находящимися в растворе гидроалюминатами, образуя малорастворимый гидросульфалюминат кальция – минерал этрингит

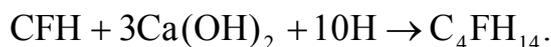


Таким образом, в течение некоторого периода происходит связывание гидроалюмината кальция. Лишь после того, как израсходуется весь гипс (1-3 часа), начинает выделяться чистый гидроалюминат кальция и цемент схватывается.

Взаимодействие с водой целита (C_4AF). C_4AF при взаимодействии с водой гидролитически расщепляется



Образуются шестиводный трехкальциевый алюминат и гидроферрит кальция. Далее гидроферрит Ca взаимодействует с $Ca(OH)_2$ и образует более основной гидроферрит $3(4)CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O(C_{3(4)}FH_n)$



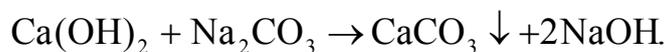
Гидроферриты кальция, подобно гидроалюминатам, образуют комплексное соединение с гипсом – гидросульфферрит $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot (30 - 32)H_2O$.

Ускорение и замедление процессов твердения цементов. C_3S – основной компонент цементного клинкера, поэтому на процесс твердения цемента можно влиять добавками, ускоряющими или замедляющими гидролиз C_3S . Так как гидролиз ускоряется с ростом температуры, то для ускорения твердения цемента применяют тепловлажностную обработку бетона.

Основная реакция гидролиза C_3S является обратимой



Гидролиз C_3S ускоряется, согласно принципу Ле – Шателье, при связывании образующейся $Ca(OH)_2$. Так, например, действуют карбонаты (сода)



Введение хлорида кальция (1-2 % от веса цемента) ускоряет твердение цемента, но может замедлить процесс в период схватывания, что очень удобно с производственной точки зрения.

Замедлителем схватывания цемента является меласса, содержащая сахарозу. Наличие этого соединения вызывает увеличение концентрации Ca^{+2} , поэтому гидратация C_3S замедляется. При чрезмерно больших дозировках мелассы бетон долго не твердеет.

Схватывание вяжущих веществ замедляется также добавлением в воду веществ, увеличивающих ее вязкость, например, животного клея. При этом затрудняются диффузионные процессы, следовательно, реакции гидролиза и гидратации.

2.3 Глиноземистый и высокоглиноземистый цементы

Глиноземистый цемент – это быстротвердеющее гидравлическое вяжущее, состоящее из низкоосновных алюминатов кальция, поэтому иногда его называют алюминатным.

Глиноземистый цемент получают спеканием бедных бокситов ($\approx 50\%$ Al_2O_3) и известняка с последующим измельчением шлаков, содержащих алюминат кальция. Бокситы с содержанием $Al_2O_3 > 50\%$ идут на получение чистого алюминия.

После обжига получают клинкер, а после спекания – сплав, обладающий высокой твердостью. Он очень трудно размалывается, в чем причина высокой стоимости глиноземистого цемента. Кроме того, ограничено количество бокситов. Поэтому глиноземистый цемент выпускается в значительно меньших количествах, чем портландцемент.

В результате спекания глиноземистый цемент содержит минералы $CaO \cdot Al_2O_3$ (CA), $CaO \cdot Fe_2O_3$ (CF), $CaO \cdot 2Al_2O_3$ (CA₂), $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ (C₅A₃). Минерал $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (C₂AS) – геленит является нежелательной добавкой, так как не может гидравлически затвердевать.

Высокоглиноземистый цемент получают обжигом известняка и оксида алюминия с последующим измельчением. Основные минералы высокоглиноземистого цемента C₂A и CA. Оба цемента являются огнеупорными, имеют повышенную плотность и коррозионную стойкость.

Твердение основного минерала алюминатных цементов CA осуществляется по реакции



восьмиводный
двухкальциевый
гидроалюминат

Эта реакция протекает быстро. Уже через сутки глиноземистый цемент показывает высокое сопротивление, составляющее приблизительно 99 % от нормы. Портландцемент же через сутки имеет в 3-5 раз меньшую прочность.

Пористость глиноземистого цементного камня примерно в 2 раза меньше, чем портландцемента.

Структура отвердевшего глиноземистого цемента своеобразна – промежутки между кристаллами C_2AH_8 заполнены гидроокисью алюминия, которая как бы окутывает их. Этим объясняется повышенная устойчивость глиноземистых цементов в воде, содержащей MgSO_4 , CaSO_4 , сахар (магнезиальная и сульфатная коррозия не проявляются).

Однако глиноземистый цемент разрушается даже слабыми растворами щелочей, вследствие амфотерной природы гидроокиси алюминия и образования алюминатов. Поэтому его нельзя смешивать с портландцементом, известью и нельзя применять в средах, где содержатся щелочи.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Что такое портландцемент? Что является сырьем для его производства?
2. Какие химические соединения образуются при получении цементного клинкера? В результате каких реакций?
3. Какие минералы являются основой цементного клинкера?
4. Напишите химические реакции, протекающие при взаимодействии минералов цементного клинкера с водой.
5. Назовите отличия в составе и процессах твердения портландцемента и алюминатных цементов.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Укажите букву правильного ответа
Утверждение, что продукт твердения гидравлических вяжущих веществ устойчив в воде
А. верно; Б. неверно.
2. При водозатворении цементного клинкера протекают реакции
А. гидратации; Б. гидролиза; В. гидратации и гидролиза.
3. При взаимодействии минералов цементного клинкера с водой протекают реакции



1. гидролиза; 2. двойного обмена между электролитами; 3. окисления и восстановления; 4. гидратации; 5. дегидратации; 6. карбонизации.

А. верно 1, 5; Б. верно 1, 4; В. верно 2, 3; Г. верно 3, 6; Д. верно 5, 6.

4. Укажите соответствие цифр и букв

| Вид вяжущего вещества | Пример | Формула минерала |
|-----------------------|-------------------------|---|
| 1. воздушные | А. эстрих-гипс | I. CaO |
| 2. гидравлические | Б. глиноземистый цемент | II. CaSO ₄ |
| | В. строит. гипс | III. 3CaO·SiO ₂ |
| | Г. портландцемент | IV. CaO·Al ₂ O ₃ |
| | Д. ангидритовое вяжущее | V. CaSO ₄ ·0,5H ₂ O |
| | Е. негашеная известь | |

| 5. Основной процесс | Зона печи | Максимальная температура |
|----------------------------------|--------------|--------------------------|
| 1. охлаждение смеси | А. первая | I. 1200 ⁰ С |
| 2. комкование смеси | Б. вторая | II. 1300 ⁰ С |
| 3. насыщение алюминатов известью | В. третья | III. 600 ⁰ С |
| 4. насыщение силикатов известью | Г. четвертая | IV. 1450 ⁰ С |
| | Д. пятая | V. 800 ⁰ С |
| | Е. шестая | |

5. разложение известняка

6. дегидратация каолинита

6. Укажите букву правильного ответа

Основные процессы при обжиге сырьевой смеси во вращающейся печи производства портландцементного клинкера

1. образование высокоосновных алюминатов;
2. разложение высокоосновных алюминатов до низкоосновных;
3. разложение известняка до извести;
4. образование каолинита;
5. разложение каолинита с образованием каолинитового ангидрида;
6. насыщение белита известью;
7. выделение извести из высокоосновных силикатов кальция.

А. верно 1, 3, 5, 7; Б. верно 2, 4, 6; В. верно 1, 3, 5, 6; Г. верно 2, 4, 7.

7. Основная реакция твердения бетона

- A. $C_2S + nH = C_2SH_n$;
- B. $C_2S + 2H = C_2SH_2$;
- C. $C_3S + (n+1)H = C_2SH_n + CH$;
- D. $C_3A + 6H = C_3AH_6$;



3. ТЕОРИИ ТВЕРДЕНИЯ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

В процессе твердения различают два периода: **схватывание** и собственно твердение.

Началу схватывания соответствует момент, когда вяжущее тесто начинает загустевать, теряет пластичность. Начинает образовываться структурная сетка цементного геля. Окончание схватывания – превращение теста в твердое тело, не обладающее прочностью.

В дальнейшем происходит **твердение** – рост прочности. С физико – химической точки зрения твердение сводится к процессам кристаллизации гидратов цементного геля.

Теория твердения портландцемента до настоящего времени не закончена и является крупной проблемой, особенно с точки зрения подбора добавок, обеспечивающих пластификацию цементного теста, а также повышения прочности бетона.

Первая теория была разработана **Ле – Шателье** в 1887 году. Ее называют кристаллизационной теорией. Согласно ей вяжущее вещество первоначально растворяется в воде с образованием гидратных соединений. Затем происходит кристаллизация их из раствора в виде тонкодисперсных частичек – кристаллитов, которые срастаясь и переплетаясь между собой, обеспечивают схватывание и твердение системы.

Вторая теория – **коллоидная теория Михаэлиса** (1893 г.) предусматривает растворение и образование пересыщенных растворов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{C}_3\text{AH}_{10-12}$, которые затем выделяются в виде кристаллов, не принимающих участия в твердении, образовании гидросиликатов кальция непосредственно на поверхности частичек исходного цемента, создающих гелевидную массу, обезвоживание и уплотнение которой обеспечивает твердение системы.

В 1923 г. **А.А. Байков** выдвинул **третью теорию**, совмещающую и продолжающую теории Ле – Шателье и Михаэлиса. В этой теории твердение разделяется на три периода.

В 1-й период вяжущее вещество растворяется в воде до образования насыщенного раствора.

Во 2-й период – происходит присоединение воды к твердой фазе с образованием гидратных соединений коллоидной степени дисперсности, сопровождающееся схватыванием массы.

В 3-й период идут процессы перекристаллизации частичек коллоидных размеров в более крупные, что сопровождается твердением системы, ростом ее прочности.

В настоящее время ученые склоняются к смешанному механизму взаимодействия вяжущих веществ с водой, когда гидратация протекает одновременно как с растворением исходного вещества, так и на границе раздела твердой и жидкой фаз. Определенно только то, что частицы



гидросиликатов и гидроалюминатов кальция первоначально образуются в высокодисперсном состоянии. Аллюминаты быстро кристаллизуются, а силикаты дольше пребывают в аморфном состоянии.

Застудневание материала сначала происходит в результате взаимодействия между гидратными оболочками соседних частиц (коагуляционная структура). Водородные связи в этом случае слабые и не препятствуют тиксотропному разжижению геля. По мере расходования воды связи между частицами упрочняются. Растут крупные кристаллы за счет растворения мелких. Все это приводит к появлению сростков между кристаллами, к росту прочности.

В результате цементный камень представляет капиллярно – пористое тело, состоящее из твердых фаз, представленных субмикрочастицами коллоидной степени дисперсности. Цементный камень может удерживать воду, так как имеет поры и даже полости, заполненные воздухом, вследствие того, что при затворении бетонных смесей всегда берут больше воды, чем необходимо для реакции твердения. Затем эта вода испаряется и образуются поры и полости.

Состав цементного камня:

- не до конца гидратированные зерна цемента;
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
- кристаллические сростки гидроалюминатов кальция;
- гель гидросиликатов кальция;
- гидрофериты кальция.

4. ПЛАСТИФИКАТОРЫ ВЯЖУЩЕГО ТЕСТА

План

- 4.1 Пластичность вяжущего теста
- 4.2 Группы пластификаторов
- 4.3 Суперпластификаторы

4.1 Пластичность вяжущего теста

Вяжущее тесто обладает пластичностью, то есть способностью деформироваться под влиянием внешних сил и в дальнейшем сохранять полученную форму. При хорошей пластичности массы ускоряются и удешевляются операции ее смешивания, укладки, увеличивается коррозионная стойкость и морозостойкость, так как нет больших пор и полостей в застывшей массе, однороднее структура материала.

Пластичность связана со свойствами тонких слоев воды, прилегающих к твердым частицам. Молекулы воды, находящиеся в тонких слоях (доли микрона), могут притягиваться поверхностью твердого тела и закономерно



ориентироваться в результате взаимодействия с ней. По мере увеличения расстояния от твердого тела силы притяжения молекул воды ослабевают, и за слоем связанной воды находится вода в обычном состоянии. Связанная вода обладает достаточной механической прочностью.

Полутвердые водные оболочки выполняют две функции: во-первых, они служат связующим веществом, придают тесту устойчивость, связность; во-вторых, служат смазкой, облегчают скольжение твердых частиц друг относительно друга.

На практике, стремясь к повышению пластичности бетонных и растворных смесей, обычно либо увеличивают объем вяжущего теста, либо добавляют излишнее количество воды, что может сильно снизить прочность бетона.

Недостатки при увеличении объема вяжущего теста:

1. увеличивается расход цемента;
2. увеличивается экзотермия цемента, то есть возникновение градиента температур, когда наружные слои бетона охлаждаются, а центральная часть – нагревается. При этом в теле бетона возникают напряжения и появляются трещины;

Недостатки при увеличении количества воды:

1. уменьшается прочность и коррозионная стойкость, так как лишняя вода, которая не была усвоена химически, испаряется из бетона, образуются поры;
2. бетон становится менее однородным.

Портландцемент может химически связать при твердении воды в количестве 20-25 % своей массы. Между тем в строительные растворы вводят 60-80 % воды. И все для повышения пластичности теста.

В последнее время для снижения количества воды и для уменьшения расхода вяжущих стали применять добавки ПАВ – пластификаторов. Добавки ПАВ не превышают 0,1-0,3 % от массы вяжущего вещества, что обходится дешево.

4.2 Группы пластификаторов

Существуют три группы пластификаторов вяжущего теста.

Воздухововлекающие добавки: натриевые мыла смоляных кислот (абиетат Na, получаемый омылением канифоли едким Na; канифоль состоит из абиетиновой кислоты), смола нейтрализованная воздухововлекающая (СНВ или техническое мыло). Эти добавки при перемешивании бетонной смеси образуют пену, вовлекая в смесь воздух. При дальнейшем перемешивании воздух в виде мелких пузырьков равномерно распределяется в объеме смеси. Вовлеченный воздух увеличивает объем теста и повышает его пластичность. Это позволяет снизить количество воды затворения,



особенно в тощих смесях, то есть смесях, содержащих мало цемента и много песка и заполнителя.

Пластификаторы гидрофилизующего типа. Наиболее распространенная добавка этого типа сульфитно-спиртовая барда (ССБ). Сульфитно-спиртовая барда получается из сульфитных щелоков при варке целлюлозы. В процессе варки сернистая кислота связывается с лигнином древесины. Получаются лигносульфоновые кислоты, соли которых (лигносульфонат Са) содержатся в ССБ. Кроме того используется продукт переработки СДБ - сульфитно-дрожжевая бражка (СДБ имеет тот же основной компонент). Для ряда цементов установлена дозировка 0,25 % СДБ.

При адсорбции лигносульфоната Са цементом облегчается его смачивание «свободной» водой (гидрофилизация). Улучшается «смазка». При этом силы взаимного сцепления частиц вяжущего вещества ослабевают. То есть происходит дефлокуляция и диспергирование цементных частиц. Добавки СДБ и ССБ служат разжижителями смеси, поэтому требуемая пластичность смеси достигается при меньшем расходе воды и цемента, чем обычно. ССБ (СДБ) пластифицирует собственно вяжущее тесто, и ее действие наиболее эффективно в жирных бетонных смесях с малым количеством заполнителя.

На кафедре экологии и химии ХНАДУ разработан хромлигносульфонат Са (оксил) - пластификатор, относящийся к типу гидрофилизующих пластификаторов. Введение его в количестве 0,5 % позволяет повысить прочность бетона на 20-25 %, либо снизить расход цемента для бетона на 15-20 %.

Гидрофобно-пластифицирующие добавки (ГПД). Основные их представители: нафтеновые кислоты, высшие синтетические жирные кислоты (СЖК) с количеством атомов углерода в цепи не менее 20, их соли (Na-соль-мылонафт) и смесь технических кислот - асидол. Молекулы нафтеновых и СЖК являются дифильными молекулами и имеют асимметрично-полярное строение, они ориентируются своими полярными группами к частицам цемента и зернам заполнителей. Углеводные радикалы обращены наружу. Получается «молекулярный ворс» (рис.4.1).

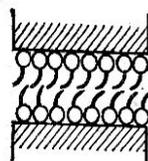


Рис. 4.1. «Смазочное» действие гидрофобно-пластифицирующих добавок

Эти углеводородные цепи гидрофобны, не смачиваются водой, между их концами существует лишь слабое притяжение. Плоскости, образованные этими цепями, являются плоскостями скольжения. Такое скольжение и происходит при перемешивании цемента с гидрофобно-пластифицирующей



добавкой. Осуществляется смазочное действие. При введении такой добавки не наблюдается разжижение теста. По внешнему виду такая смесь даже жесткая. Но стоит ее подвергнуть механическому воздействию как смесь разжижается. Понять это поможет следующий пример. Сцеплены две стеклянные пластинки, смазанные минеральным маслом. Расцепить их очень трудно, но сдвинуть одну относительно другой легко. Нечто подобное осуществляется и в цементных смесях с гидрофобными ПАВ.

Гидрофобизирующие добавки пластифицируют не столько вязущее тесто, сколько его смесь с заполнителями, поэтому такие добавки наиболее эффективны в тощих бетонах и растворах.

Подобные ПАВ не только пластифицируют растворы, но и гидрофобизируют изделия из него. Почему важна гидрофобизация бетонов? Эти материалы представляют капиллярно-пористые тела и хорошо впитывают воду, так как по своей природе гидрофильны. Последствия от влияния воды и попеременного замораживания и оттаивания видны уже через 5-6 лет. Примером может служить разрушение бордюрных камней. Но иногда можно наблюдать крайнюю степень разрушения, когда конструкция находится в аварийном состоянии. Так, в 1976 г. в Австрии обрушился мост через Дунай. Причиной послужило разрушение бетона в одной из опор моста вследствие действия воды и замораживания. Гидрофобизация служит тому, чтобы предотвратить диффузию воды в тело бетона. Одним из убедительных практических примеров гидрофобизирующего действия может служить состояние Карлова моста через реку Влтаву в Праге. Этот мост был построен в XIV веке. Для сооружения была использована воздушная известь (СаО) с добавкой куриных яиц. Природная водная эмульсия олеина яиц является прекрасным гидрофобизирующим ПАВ. Карлов мост длиной 516 м служит более 500 лет в отличие от упоминавшегося венского моста, который рухнул через несколько десятилетий.

В старину использовались и другие природные гидрофобизирующие добавки: кровь боев, хлопковое масло, коровье молоко, отвар древесной коры и другие. Следует отметить, что органические добавки, применявшиеся задолго до старину, были забыты. В наше время использование ПАВ было начато на совершенно ином научно-техническом уровне.

В последнее время широко используют **комплексные гидрофобно-пластифицирующие добавки (КГПД)**, которые изготавливают из гидрофобизирующего и гидрофилизующего компонентов. Гидрофобные добавки хорошо пластифицируют тощие бетонные смеси. Вторые же наоборот эффективны в жирных смесях. Комплексные добавки отличаются универсальным пластифицирующим действием на бетонные смеси разного состава.



4.3 Суперпластификаторы

Суперпластификаторы - отдельная группа пластификаторов, обладающих ярко выраженным пластифицирующим эффектом и способных сильно разжижать бетонные и растворные смеси. Основные виды суперпластификаторов создаются на основе нафталиноформальдегидной сульфокислоты и ее продуктов (сульфированный продукт конденсации нафталина с формальдегидом). Суперпластификаторы вводятся в свежеприготовленные бетонные смеси. Механизм действия суперпластификаторов не связан с уменьшением поверхностного натяжения, а объясняется дефлокулирующим и смазочным действием комплексов крупных молекул. Однако в некоторых конструкциях такие бетоны могут оказаться недолговечными, в частности, их не рекомендуют использовать для дорожного строительства, где бетоны подвергаются постоянному увлажнению. В этом случае требуется лишь умеренное снижение водоцементного отношения, достигаемое применением обычных ГПД.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. От каких факторов зависит пластичность вяжущего теста?
2. Какие группы пластификаторов существуют?
3. В чем заключается механизм действия воздухововлекающих, гидрофобнопластифицирующих добавок и пластификаторов гидрофилизующего типа?
4. Объясните механизм действия суперпластификаторов.

5. КОРРОЗИЯ БЕТОНА И МЕТОДЫ БОРЬБЫ С НЕЙ

План

- 5.1 Разложение цементного камня водой
- 5.2 Углекислотная и магниезиальная коррозия бетона
- 5.3 Сульфатная коррозия бетона
- 5.4 Методы защиты бетона от коррозии

Коррозия бетона начинается с цементного камня, стойкость которого меньше, чем заполнителей. Цементный камень представляет неоднородную систему, поэтому трудно предсказать какие воды могут быть агрессивными по отношению к нему.

Выделены **три основных вида коррозии**:

1. Разложение цементного камня водой и растворение из него образующейся или ранее имевшейся извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
2. Образование легко растворимых солей и их вымывание;



3. Образование соединений, имеющих больший объем, чем исходные вещества, что приводит к внутренним напряжениям и образованию трещин.

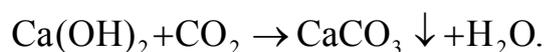
Рассмотрим отдельно каждый вид коррозии.

5.1 Разложение цементного камня водой

Коррозионные процессы первого вида могут протекать с разной скоростью. Например, в плотном массивном бетоне гидросооружений эти процессы идут медленно и могут сказаться не ранее, чем через несколько десятилетий. В тонких стенках градирен вымывание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ происходит очень быстро. Вообще, если вода начинает фильтроваться через бетон, то разложение гидросиликатов и гидроалюминатов кальция ускоряется, и тогда значительные количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ уносятся водой из бетона. Он становится пористым, ноздреватым и теряет прочность.

Все вещества, повышающие растворимость гидроокиси кальция, ускоряют коррозию цементного камня. Так, поваренная соль действует на бетон коррозионно потому, что в водных растворах хлорида натрия растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ значительно выше, чем в чистой воде.

Процессы разложения цементного камня задерживаются, когда на поверхности бетона под действием CO_2 воздуха образуется малорастворимый CaCO_3

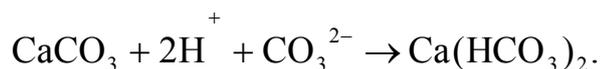


Поэтому бетонные блоки, предназначенные для подводных или гидротехнических сооружений, до опускания в воду выдерживают несколько месяцев на воздухе для карбонизации извести в поверхностном слое.

5.2 Углекислотная и магниезальная коррозия бетона

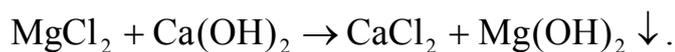
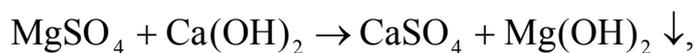
Коррозия второго вида разделяется на углекислотную и магниезальную.

Углекислотная коррозия заключается в том, что в теле бетона происходит растворение карбоната кальция CaCO_3 под действием углекислого газа, растворенного в воде



Гидрокарбонат кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ – растворимый продукт, легко вымывающийся из цемента.

Магниезальная коррозия вызывается содержащимися в морской воде и грунтовых водах солями MgCl_2 и MgSO_4



Образующаяся $\text{Mg}(\text{OH})_2$ выпадает в осадок в виде рыхлой проницаемой для воды пленки. Соли кальция CaSO_4 и CaCl_2 вредно влияют на цементный камень. CaSO_4 вызывает сульфатную коррозию, о чем будет сказано ниже. CaCl_2 ускоряет коррозию первого вида, так как повышает растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

5.3 Сульфатная коррозия бетона

Сульфаты встречаются в природных и сточных водах. Вода, соприкасаясь с цементным камнем, постепенно насыщается CaSO_4 . Далее протекает реакция превращения шестиводного трехкальциевого алюмината в минерал этрингит – гидросульфоалюминат кальция



Продукт реакции образуется с большим увеличением объема, так как он кристаллизуется с 31-32 молекулами воды. Рост и накопление таких кристаллов в порах и капиллярах цементного камня и бетона вызывает их разрушение.

5.4 Методы защиты бетона от коррозии

Методы защиты бетона от коррозии можно разделить на следующие группы:

1. выбор цемента;
2. изготовление особо плотного цемента;
3. применение защитных покрытий.

Выбор цемента. Во избежание сульфатной коррозии надо применять сульфатостойкий портландцемент, отличающийся пониженным содержанием трехкальциевого алюмината (не более 5 %), реагирующего с CaSO_4 . Оставшийся $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ все равно реагирует с CaSO_4 , но образовавшийся гидросульфоалюминат распределяется в порах бетона в небольших количествах и не вызывает внутренних напряжений в бетоне.

Для предотвращения сульфатной и магниальной коррозии бетона применяют алюминатный и высокоалюминатный цементы.

Если бетон эксплуатируется в условиях коррозионного действия только мягкой воды (I тип коррозии бетона), то выбирают цемент с 30-50 % активной минеральной добавки – так называемый пуццолановый портландцемент. Активные минеральные добавки трепел, диатомит представляют собой аморфный кремнезем SiO_2 , который реагирует со свободной $\text{Ca}(\text{OH})_2$, связывая ее в малоактивные гидросиликаты кальция.



Подобным образом можно применять и шлакопортландцемент, содержащий доменные шлаки, которые также связывают свободную известь, хотя и в меньшей мере, чем, например, трепел.

Изготовление особо плотного цемента. Плотность бетона должна быть на должном уровне, так как иначе облегчается диффузия агрессивных жидкостей в тело бетона. Повышению плотности бетона содействует применение пластифицирующих ПАВ.

Применение защитных покрытий. В особо агрессивных средах приходится прибегать к защитным покрытиям и облицовкам, практически исключая воздействие среды на бетон.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Перечислите виды коррозии бетона. В каких случаях проявляется коррозия первого вида, в каких – углекислотная, а в каких – магниальная?
2. Как выбор цемента может предотвратить коррозию бетона?

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Укажите букву правильного ответа

Коррозия бетона с образованием соединений, имеющих больший объем, чем исходные, протекает при фильтрации через бетон воды

1. обогащенной углекислым газом;
2. солями магния;
3. гипсом;
4. мягкой,

методом защиты от коррозии III типа являются выбор

5. пуццоланового цемента;
6. сульфатостойкого цемента;
7. шлакопортландцемента;
8. алюминатного цемента.

А. верно 2, 8; Б. верно 1, 5; В. верно 3, 5, 8; Г. верно 4, 5, 7; Д. верно 3, 6, 8.

2. Основная реакция при углекислотной коррозии

- A. $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
- B. $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{MgSO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2$;
- C. $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = 2\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$;

6. МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Различают несколько видов магниальных вяжущих веществ в зависимости от температуры обжига исходного сырья. Основным компонентом магниальных вяжущих является MgO. В промышленности



MgO чаще всего получают термическим разложением $MgCO_3$ при температуре $540^{\circ}C$



MgO – **жженная магнезия**. Прокаленная MgO обладает высокой твердостью, огнеупорностью, $T_{пл. MgO} = 3000^{\circ}C$. Используется как огнеупорный материал в металлургических печах. Это редкий огнеупор, устойчивый к действию расплавленных щелочей.

При $T = 650-700^{\circ}C$ обжиг природного магнезита $MgCO_3$ дает **каустический магнезит**. Его состав: MgO - 83-88 % с примесями CaO, SiO₂. Каустический магнезит служит сырьем для производства магнезиального вяжущего и огнеупоров. **Магнезиальный цемент** (цемент Сореля) получается при замешивании каустического магнезита MgO с концентрированными растворами $MgCl_2$ или $MgSO_4$. Такая смесь через некоторое время затвердевает, превращаясь в плотную, белую, легко полирующуюся массу. Затвердевание можно объяснить тем, что основная соль, первоначально образующаяся по уравнению

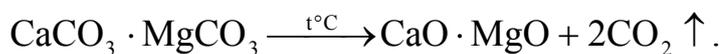


затем полимеризуется в цепи типа $-Mg - O - Mg - O - Mg - O - Mg - O-$ на концах которых находятся Cl^- -ионы или OH^- – группы.

На основе магнезиального вяжущего и опилок изготавливают **ксилолит**. Спрессованные в плиты древесные стружки, сцементированные магнезиальным вяжущим, применяют в строительстве под названием **фибrolита**. Цемент Сореля используется для связывания мраморной крошки в искусственный мрамор для изготовления полов, мельничных жерновов точильных камней, различных плит.

Высокотемпературный обжиг магнезита при $1500-1800^{\circ}C$ позволяет получить еще менее активную кристаллическую форму магнезии, применяемую для производства огнеупоров.

Обжиг доломита ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) приводит к получению смеси оксидов кальция и магния – **каустического доломита**



Каустический доломит является основой для получения основных огнеупоров - магнезитового и доломитового кирпича. Эти кирпичи используются для производства нагревательных печей металлургических цехов, топок котлов, футеровки химических аппаратов.

Огнеупоры – это строительные материалы, характеризующиеся способностью длительно противостоять действию высоких температур (до $2000^{\circ}C$) под нагрузкой, не испытывая размягчения или плавления. Различают кислые огнеупоры (на основе SiO_2), полукислые (на основе глины и песка),



основные (магнезитовые и доломитовые) и нейтральные (углеродистые, хромитовые).

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Какие виды магнезиальных вяжущих веществ известны? Чем отличаются условия их получения?
2. Что такое цемент Сореля? Как протекает процесс его твердения?
3. К каким огнеупорам относятся магнезиальные вяжущие вещества?

ЛИТЕРАТУРА

1. Курс химии/ под ред. В.А. Киреева. Ч.2. М.: Химия, 1998.- 218 с.
2. Общий курс строительных материалов/ под ред. И.А. Рыбьева. М.: Высш. школа, 1987.- 584 с.
3. Торопов Н.А. Химия цементов. М.: Гос. издат. литер. по строительным материалам, 1956.- 272 с.
4. Рыбьев И.А. Строительные материалы на основе вяжущих веществ. М.: Высш. школа, 1978.- 312 с.
5. Гриценко А.В., Хоботова Е.Б., Маракіна Л.Д., Гнилицька А.І. Методичні вказівки до самостійної роботи з хімії (розділ „Основи хімії неорганічних в'язучих речовин”). Х.: ХНАДУ, 2000.- 34 с.



СОДЕРЖАНИЕ

1. ОСНОВНЫЕ ПРИЗНАКИ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ.
ВОЗДУШНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА
 - 1.1 Вяжущие вещества и их основные признаки
 - 1.2 Обжиг и дисперсность вяжущих веществ
 - 1.3 Воздушные вяжущие вещества
 - 1.3.1 Гипсовые вяжущие вещества
 - 1.3.2 Строительная известь
2. ГИДРАВЛИЧЕСКИЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА
 - 2.1 Портландцемент, его состав
 - 2.2 Взаимодействие цементного клинкера с водой
 - 2.3 Глиноземистый и высокоглиноземистый цементы
3. ТЕОРИИ ТВЕРДЕНИЯ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ
4. ПЛАСТИФИКАТОРЫ ВЯЖУЩЕГО ТЕСТА
 - 4.1 Пластичность вяжущего теста
 - 4.2 Группы пластификаторов
 - 4.3 Суперпластификаторы
5. КОРРОЗИЯ БЕТОНА И МЕТОДЫ БОРЬБЫ С НЕЙ
 - 5.1 Разложение цементного камня водой
 - 5.2 Углекислотная и магниевая коррозия бетона
 - 5.3 Сульфатная коррозия бетона
 - 5.4 Методы защиты бетона от коррозии
6. МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА



Министерство образования и науки Украины

Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет

К печати и в свет
разрешаю
Первый проректор

И.П.Гладкий

Хоботова Э.Б., Маракина Л.Д., Егорова Л.М.

Методические указания к самостоятельной работе
студентов-иностранцев по дисциплине "Химия"
ч.1 "Основы химии неорганических вяжущих"

Все цитаты, цифровой, фактический материал, библиографические сведения проверены. Написание единиц соответствует стандартам.

Утверждено методическим советом университета
протокол № от

Ответственная за выпуск доц. к.х.н. Позднякова Е.И.

Харьков 2006



Учебное издание
Методические указания

к самостоятельной работе студентов - иностранцев,
обучающихся по специальностям 7.092105 и 7.092106,
по дисциплине „Химия”,
раздел „Основы химии неорганических вяжущих веществ”

Составители: ХОБОТОВА Элина Борисовна
МАРАКИНА Лариса Дмитриевна
ЕГОРОВА Лилия Михайловна

Ответственный за выпуск Н.В. Внукова

План 2005, поз. _____.

Подписано к печати _____ . Формат 60x84 1/16

Усл. печ. л. _____ . Уч-изд. л.. _____ .

Заказ № _____ Тираж _____ экз. Цена
договорная.

ХНАДУ, 61002, Харьков, ул. Петровского, 25

Подготовлено и отпечатано издательством Харьковского
национального автомобильно- дорожного университета